

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333564

(49)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P		C 0 9 J 163/00	J F P
B 2 9 D 29/00		7726-4F	B 2 9 D 29/00	
C 0 9 J 109/02	J E E		C 0 9 J 109/02	J E E
	J E J			J E J
161/12	J E T		161/12	J E T

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 9 頁) 最終頁に記く

(21)出願番号 特願平7-164685

(22)出願日 平成7年(1995)6月7日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 森 修

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 石原 貴

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 接着剤組成物およびゴムと繊維との複合体

## (57)【要約】

【目的】 ベルト用基布の処理剤用途に適した接着剤組成物及びニトリル基含有高共重合体ゴムを用いたゴムと繊維との複合体を提供する。

【構成】 アクリロニトリル量35%、カルボキシル基含量0.05モル、ヨウ素価2.8、平均粒径0.12ミクロンのニトリル基含有高共重合体ゴムとレゾルシン-ホルムアルデヒド液およびビスフェノールAとを配合してなる接着剤組成物。これを用いて処理された繊維とゴムとの複合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスにレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂(B)と芳香族系エポキシ樹脂(C)とを配合してなる接着剤組成物。

【請求項2】 ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、請求項1記載の接着剤組成物で処理された繊維とからなるゴムと繊維との複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はベルト用基布の処理剤用途に適した接着剤組成物および、これを用いて処理された基布とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとのベルト等の複合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車用タイミングベルト、ポリリブドベルト、ラップドベルト、Vベルト等は、織布状の基布とゴムとの複合体で構成されている。ゴムとしては、従来、主に耐油性ゴムであるクロロブレンゴム(CR)やアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)が用いられてきたが、近年、自動車の排ガス規制対策、自動車の軽量化のためのエンジンルームの小型化、および騒音対策のためのエンジンルームの密閉化等に対応して、耐熱性が要求されるようになったため、最近では耐熱性と耐油性とを兼ね備えたニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが貢用されるようになっている。

【0003】 ところで、タイミングベルトを例にとると、歯部はナイロンの基布で保護されている。基布はベルト歯車との噛み合いによる摩耗を抑制するため、および、ゴム部材との接着力を高めるために、通常溶剤系のゴム糊処理が施されている。しかし、近年、溶剤の環境汚染が問題視され、溶剤系処理に替わる水系の処理技術が望まれている。

【0004】 従来、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと繊維との接着剤として、ヨウ素価が120以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスとレゾルシンーホルマリン樹脂とを含む接着剤組成物(特開昭63-248879号)、乳化重合法によって得られたニトリル基含有不飽和共重合体ゴムラテックスを、水素化触媒の存在下、水素で炭素-炭素二重結合部分を選択的に水素化反応したニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスとレゾルシンーホルマリン樹脂とを接着剤組成物(特開平3-167239号公報)などが提供されている。これらの接着剤組成物は水系であるため有機溶剤による環境汚染が問題なく、しかも該接着剤組成物で処理した繊維は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの接着性にも優れている。

【0005】 ところが、前記ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスとレゾルシンーホルマリン樹脂とからなる接着剤組成物で処理した繊維は、溶剤系ゴム糊と

(2)

特開平8-333564

2

比較して、耐摩耗性が必ずしも十分でなく、特に、これらの接着剤組成物をベルト用基布の処理剤として使用した場合には、ベルトの耐摩耗性が十分ではなかった。本発明者等はカルボキシル基を含有した高飽和ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムラテックスとレゾルシンーホルマリン樹脂とからなる接着剤組成物に酸化亜鉛の水分散体を配合した処理剤を使用することでかかる問題を改善し、既に報告した(特開平6-288015号)。しかし、その後の研究で多量の酸化亜鉛を使用した場合は耐摩耗性は優れるものの、その反面、耐水性が低下すること、および、亜鉛の水性分散体に使用される乳化剤の存在により、接着剤組成物としての接着性能が低下することが判明し、さらなる改良が必要とされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ゴムと繊維との水系の接着剤組成物であって、該接着剤組成物で処理した繊維に耐摩耗性を付与することができる接着剤組成物を提供することにある。さらには、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと繊維との複合体、特に、該ゴムと帆布等の基布とを複合化したベルトの耐摩耗性を飛躍的に改善することができる水系の接着剤組成物、および該接着剤組成物を用いた複合体を提供することにある。

【0007】 本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために継続研究した結果、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスに、レゾルシンーホルマリン樹脂と特定のエポキシ樹脂とを配合してなる接着剤組成物で処理した繊維が、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの接着剤として優れているのみならず、耐摩耗性が大幅に改良されることを見い出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、(1)カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスにレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂(B)と芳香族系エポキシ樹脂(C)とを配合してなる接着剤組成物が提供される。また、本発明によれば、(2)ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、請求項1記載の接着剤組成物で処理された繊維とからなるゴムと繊維との複合体が提供される。

【0009】 (カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックス) 本発明に用いられるラテックスを構成するカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラップテックスは、カルボキシル基含有不飽和ニトリルゴムを溶液状態で水素化した後、該溶液から転相法によりラテックスにするか(特開昭63-248879号)、あるいは、乳化重合法によって得られるカルボキシル基含有ニトリルゴムのラテックスを、水素化触媒としてバラジウム化合物を使用して、ラテックス状態で水素化反応して得られる(特開平2-178305号、特開平3-16

(3)

特開平8-333564

3

7239号) ものである。

【0010】本発明で使用するカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)は、ヨウ素価が120以下好ましくは80以下であることが必要である。ヨウ素価が120を越えると接着剤組成物で処理された基布の耐熱性が悪化するので好ましくない。

【0011】かかるカルボキシル基含有ニトリルゴムは、共役ジエンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル、エチレン性不飽和カルボン酸およびその他共重合可能なエチレン性不飽和单量体との共重合体ゴムである。これらの構成比率は、共役ジエン单量体単位30~80重量%、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル单量体単位10~50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸单量体単位1~10重量%およびその他の共重合可能な单量体0~10重量%である。

【0012】共役ジエンは特に制限されないが、その具体例としては、1、3-ブタジエン、イソブレン、2、3-メチルブタジエン、1、3-ベンタジエン、ハログン置換ブタジエン等の脂肪族共役ジエンを示すことができる。これらの共役ジエンは一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0013】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル单量体単位は、ニトリル基と重合可能な不飽和結合を有するものであればよく、その具体例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等を示すことができる。

【0014】エチレン性不飽和カルボン酸单量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等を示すことができる。

【0015】エチレン性不飽和カルボン酸单量体を共重合することによって共重合体に導入されるカルボキシル基の量は、共重合体100重量部に対して少なくとも0.02当量(e phrと記す)以上含有することが必要であり、好ましくは0.05~0.10 e phrの範囲が、接着性および耐摩耗性を向上させる上で好ましい。

【0016】その他の共重合可能なエチレン性不飽和单量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、イタコン酸エチル、フマル酸ブチル、マレイン酸ブチル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチルのような前記不飽和カルボン酸のエステル；(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、などの(メタ)アクリル酸シアノアルキルエステル；フルオロエチルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル；ビニルビリジンなどが含まれる。

更に、N-(4-アニリノフェニル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)シンナムアミド、N-(4-アニリノフェニル)クロトンアミド、N-(4-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アリルエーテル、(メタ)アクリル酸-5-N-(4-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシベンチル等が挙げられる。

【0017】このようなカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムの具体例としては、ブタジエン-アクリロニトリル-メタアクリル酸共重合体ゴム、イソブレン-ブタジエン-アクリロニトリル-メタアクリル酸共重合体ゴム、ブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体ゴム、イソブレン-ブタジエン-アクリロニトリル-メタアクリル酸共重合体ゴム等を水素化したものが挙げられる。

【0018】本発明で使用するカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムには、自己架橋性单量体単位を存在させることによって、耐水性を改良することができる。具体的な单量体としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N、N'-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N'-メチレンビスアクリルアミド等が例示される。特に、ナイロン基布の耐摩耗性改良の観点からはN-メチロール基を有するN-メチロール(メタ)アクリルアミドが好適である。

【0019】かかる自己架橋性单量体の共重合体中の量は、共重合体全体に対して0.3重量%以上、好ましくは0.5~1.0重量%の範囲である。該单量体の量が過度に多い場合は、接着剤組成物によって処理された基布の屈曲性が損なわれるので好ましくない。

【0020】これらの单量体は、通常乳化重合法により共重合する。乳化重合する方法は、従来の公知の方法を採用すればよい。即ち、乳化重合の方法は、回分式、半回分式、連続式の何れでもよく、重合温度や圧力も制限されない。

【0021】重合時に使用する乳化剤は、通常、アニオン系界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を使用できる。なかでもアニオン性界面活性剤が好ましく、その使用量に特に制限はないが、このラテックスから得られる接着剤組成物の接着力の観点から、全单量体に対して1~10重量部、好ましくは2~6重量部の範囲である。また、重合開始剤、分子量調節剤等も通常使用されているものでよい。

【0022】なお、該ゴムのラテックスには、本発明によって得られる効果が損なわれない範囲で、ステレン-ブタジエン共重合体ゴムラテックスおよびその変性ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックスおよびその変性ラテックス、クロロブレンゴム

(4)

特開平8-333564

5

ラテックス、クロロスルホン化ポリエチレンラテックス、天然ゴムラテックス等の1種または2種以上を併用して使用することができる。

【0023】(接着剤組成物からなる処理剤)本発明の接着剤組成物は、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスにレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂(B)と芳香族系エポキシ樹脂(C)とを配合してなるものである。

【0024】レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂(B)は、公知のもの(例えば、特開昭55-142635号公報に開示のもの)が使用できる。レゾルシンとホルムアルデヒドとの反応比率は、通常、1:1~1:5(モル比)、好ましくは1:1~1:3(モル比)である。

【0025】レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂は、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスの固形分100重量部に対して、乾燥重量基準で、通常、5~30重量部、好ましくは8~20重量部の割合で使用される。この使用量が過度に多い場合は、接着剤層が硬くなり過ぎて柔軟性が損なわれるため処理基布の耐摩耗性が低下する。

【0026】本発明で使用する芳香族系エポキシ樹脂は、多価フェノールとエピクロルヒドリンとの縮合反応生成物であって、分子内に少なくとも2個以上のフェニル基を含有する分子構造を有するものである。かかる芳香族系エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下で反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下で反応させて得られるビスフェノールF型エポキシ樹脂、あるいはこれらの樹脂の臭素化樹脂ならびにウレタン変性樹脂が挙げられる。さらに、ノボラク樹脂とエピクロルヒドリンとを反応させてグリシジルエーテル化したノボラック型エポキシ樹脂も使用することができる。これらのエポキシ樹脂のエポキシ当量は特に限定されるものではないが、通常は2000以下であれば、接着剤組成物で処理されたナイロン基布の耐摩耗性が顕著に改良される。

【0027】かかる芳香族系エポキシ樹脂は、水性分散体の形態で使用されることが最も好ましい。芳香族エポキシ樹脂の配合量は、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム100重量部に対して、2~10重量部、好ましくは3~7重量部である。配合量が過度に少ない場合は、接着剤組成物で処理されたナイロン基布の耐摩耗性が改良されない。また、配合量が過度に多い場合は、接着性能が低下する。

【0028】本発明の接着剤組成物には、芳香族系エポキシ樹脂を使用することが必要である。エポキシ樹脂として芳香族以外の脂環式エポキシ樹脂あるいは脂肪族エポキシ樹脂を配合した場合は、接着剤組成物で処理されたナイロン基布の耐摩耗性および該ナイロン基布と被覆体ゴムとの接着性とが同時に改良されない。

【0029】また、本発明の接着剤組成物を使用することによって、該接着剤組成物で処理されたナイロン基布の耐摩耗性等を改良するためには、レゾルシンーホルムアルデヒド樹脂と芳香族系エポキシ樹脂とを併用しなければならない。従来、繊維とゴムとの接着性等を改良するためには、繊維の接着剤組成物の浸漬処理に先立って、予めエポキシ溶液に繊維を浸漬し、乾燥する等の前処理が行われているが、かかる処理では、ナイロン基布の耐摩耗性および接着性とが同時に改良されない。

【0030】なお、必要に応じて、2,6-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-クロロフェノールおよび該化合物の誘導体、イソシアネート、プロックイソシアネート、エチレン尿素、変性ポリ塩化ビニル樹脂等を併用することもできる。また、ゴムの加硫反応に使用する硫黄、加硫促進剤等を添加すると、さらに耐摩耗性が向上する場合がある。さらに、本発明の目的を損なわない範囲でカーボンブラックの水分散体を添加することもできる。

【0031】(処理剤による織布状基布の処理)本発明の接着剤組成物を処理剤として使用できる織布状基布は、綿、ビニロン、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、アラミド等であり、これらの繊維は、ステーブル、フィラメント、コード状、ロープ状、帆布等の織布の形態で使用される。特に、耐摩耗性に優れたベルトを得るには、帆布状の織布状の基布を使用することが好ましい。

【0032】基布の処理方法については特に制限がなく、公知のレゾルシンーホルマリン樹脂-重合体ラテックス系接着剤組成物を用いる場合と同様の方法を採用できるが、その方法の一例を示せば以下の通りである。最初に、基布を処理剤で浸漬処理し、必要ならば、通常100~150℃、0.5~10分間程度の条件で乾燥したのち、加熱処理する。加熱処理の条件は、特に制限されるものではなく、浸漬により付着した接着剤組成物を反応定着させるのに十分な時間と温度、通常、約130~250℃で数分間行なわれる。なお、基布の種類によっては繊維の浸漬処理に先立って、予め、イソシアネート溶液、エポキシ溶液又はこれらの混合液に浸漬し、乾燥処理しておくことも可能である。この場合の乾燥温度は、接着剤組成物浸漬後の乾燥温度以下とすることが望ましい。

【0033】本発明において、接着剤組成物固形分の付着量は特に限定されないが、通常、繊維100重量部に対して2~40重量%、好ましくは3~30重量%である。

【0034】(ゴムと繊維との複合体)繊維と複合化するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとしては、特公平2-43767号公報、特開昭63-248879号公報、特開平3-167239号公報等に開示されている公知のものが使用できる。また、前記ラテックスに用い

(5)

特開平8-333564

8

られるカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（A）と同様のものも使用される。

【0035】ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの具体例としては、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体ゴム、イソブレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合体ゴム、イソブレンーアクリロニトリル共重合体ゴムなど水素化したゴム；ブタジエンーメチルアクリレートーアクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエンーアクリル酸ーアクリロニトリル共重合体ゴムなど、およびこれらを水素化したゴム；ブタジエンーエチレーシーアクリロニトリル共重合体ゴム、ブチルアクリレートーエトキシエチルアクリレートーピニルクロロアセテートーアクリロニトリル共重合体ゴム、ブチルアクリレートーエトキシエチルアクリレートーピニルノルボルネンーアクリロニトリル共重合体ゴム等である。

【0036】これらのニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、耐油性の観点から、ニトリル基含有単量体単位を通常10～80重量%の割合で含有し、また、耐熱性の観点から、ヨウ素価が120以下、好ましくは100以下、より好ましくは80以下のものである。

【0037】ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、繊維と複合化した後、加硫するが、加硫剤としては、特に限定されず、通常の硫黄加硫剤、過酸化物系加硫剤などが使用できる。ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、本発明の接着剤組成物で処理された繊維との複合化するには、具体的には、ゴムに加硫剤、充填剤等の配合剤を添加して調製されたゴム配合物に、接着剤組成物で処理した繊維を埋め込んだ後、加硫する方法により行う。加硫の条件は、通常、0.5～10 MPaの加圧下、130～200°Cで1～120分間である。

【0038】本発明のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（A）のラテックスとレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂（B）および芳香族系エポキシ樹脂（C）とかなる接着剤組成物で処理された帆布とニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとの複合体は、処理基布の摩耗性および耐水性に優れ、長期の熟老化試験後でも基布に柔軟性を有するため、耐熱性が要求されるタイミングベルト等のベルト用基布の処理に特に好適である。

【0039】本発明のゴムと繊維との複合体は歯形ベルト用ゴム材料として好適であり、該ゴム材料を使用して高応力の歯形ベルトを得ることができる。一般に歯形ベルトは、ベルト長手方向に一定ピッチをおいて多数の歯部を配置したベルト本体と、同方向に沿って心線を埋設した背部とを有し、両部表面にカバー帆布を被覆したものである。該カバー帆布には芳香族ポリアミド繊維、ウレタン弹性糸、ポリエステル繊維などが用いられ、レゾルシンーホルムアルデヒドラテックス液により処理されている。また、心線としてはガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維等が用いられている。

【0040】本発明のゴムと繊維との複合体を用いて、

背面部および歯部のゴム層を形成してなる歯形ベルトは、優れた高応力を有するものである。歯形ベルトの製造方法は特に限定されない。通常はモールド内にカバー帆布、心線、ニトリル基含有高飽和共重合ゴムを順に装入し、その後加硫することによって成形する。

【0041】

【実施例】以下に実施例を上げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例、比較例および参考例の部および%は特に断りのないかぎり重量基準である。

- 10 【0042】（カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム（A）ラテックスの調製）内容積1リットルの耐圧ボトルに、水240部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部、アクリロニトリル35部、メタアクリル酸5部をこの順に入れ、ボトル内を窒素で置換した後、ブタジエン60部を圧入した。重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.25部を添加し、反応温度40°Cで重合反応してカルボキシル基含有アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴムのラテックスを得た。次に、全固形分濃度12重量%に調整したカルボキシル基含有アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴムのラテックス400ミリリットル（全固形分4.8g）を搅拌棒付きの1リットルのオートクレーブに投入し、窒素ガスを10分間流してラテックス中の溶存酸素を除去した後、水素化触媒として酢酸パラジウム100mgを硝酸をパラジウムの4倍モル添加した水240ミリリットルに溶解して添加した。系内を2回水素ガスで置換後、30気圧まで水素ガスを加圧し、内容物を50°Cまで加温して、6時間反応させた。その後、エバボレーターを用いて、固形分濃度が約40%となるまで濃縮してヨウ素価2.8のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスA-1を得た。さらに、アクリロニトリル35部、メタアクリル酸5部、N-メチロール（メタ）アクリルアミド2部、ブタジエン58部仕込み同様に乳化重合して自己架橋性カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスB-1を得た。また、カルボキシル基を含有しない高飽和ニトリルゴムのラテックスとしてC-1を得た。得られたラテックスのヨウ素価及び平均粒子径並びにpHを表1に示す。
- 20 【0043】
- 30 【表1】

40

(6)

特開平8-333564

ラテックス No.	A-1	B-1	C-1
AN量(%)	95	95	95
COOH基量(ephr)	0.05	0.05	0
N-メチロール(妙) アクリルアミド(重量%)	0	1	0
ヨウ素価	28	31	26
平均粒径(μ)	0.12	0.11	0.10
固形分濃度(%)	40.5	40.5	40.1
pH	8.6	8.5	8.5

9

\* 部、ホルマリン(3.7%濃度)9.4部、水酸化ナトリウム(1.0%濃度)3.0部を水139.6部に溶解し、搅拌下に25°Cで6時間反応させた。得られた溶液158部に対して、表1記載の各々のラテックス(4.0%濃度)250部、表3記載のエポキシ樹脂お水性分散体(1.0%)50部、軟水93部を添加し、搅拌下に25°Cで20時間反応させた。さらに、得られたRF液にHAFカーボン水分散体(2.5%濃度)40部を添加して接着剤組成物を得た。結果を表2に示す。

10

10 [0045]

【表2】

【0044】(接着剤組成物の調製) レゾルシンB.5\*

RF液: レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂液	
レゾルシン	6.5部
ホルムアルデヒド(3.7%)	9.4
水酸化ナトリウム(1.0%)	3.0
軟水	139.6
合計	
	158.5
RF液: レゾルシン-ホルムアルデヒド-ラテックス)	
ラテックス	250.0部
RF液	158.5
エポキシ樹脂水分散体(1.0%)	50.0
軟水	93.0
合計	
	551.5
接着剤組成物液	
RF液	551.5
HAFカーボン水分散体(2.5%)	40.0
合計	
	591.5

【0046】

※30※【表3】

	商品名	xg <sup>49</sup> 当量	種類
E-1	アクリート5003	205	ビニルフェノールA型
E-2	アクリート5520	625	ビニルフェノールA型
E-3	アクリート55201	700	ビニルフェノールA型
E-4	アクリート3540	1800	ビニルフェノールA型
E-5	アクリート5520	540	ウレタン発泡エボキシ樹脂 クーリヤンのタケリクタムエードル ソルビートのタケリクタムエードル
E-6	ティナコールEX319	—	
E-7	ティナコールEX811	—	

【0047】・E-1～E-5: シェルケミカル社製  
・E-6, E-7: 長瀬化成産業社製【0048】(酸化亜鉛の水分散体の調整) 表4の配合  
处方に従い、磁性ボールミルを用いて固形分濃度5.0%  
の酸化亜鉛の水分散体を作製した。

【0049】

【表4】

酸化亜鉛 #1 ディモールN(45%)#1 アンモニウムカゼイン(10%) 水	5.0部 1.5 5.0 0.8
合計	12.8

【0050】\*1: 花王社製 ナフタレン-ホルマリン  
縮合物のスルホン酸ナトリウム【0051】(被着用ゴム配合物の調製) 表5に示す配  
50 合处方に従って、ニトリル基含有高錠和共重合体ゴム

(7)

特開平8-333564

12

11  
 (イ)、(ロ)、(ハ)と配合剤とを各々ロール上で混練し、約2.5mmの厚さのゴム配合物シートを作製した。  
 \* [0052]

\*

	(イ)	(ロ)	(ハ)
Zetpol 2020(*1)	100	-	60
Zetpol 2000(*2)	-	100	-
ZSC 2285(*3)	-	-	40
要鉛率1号	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1
SBRカーボンブラック	40	40	80
炭 黄	0.5	-	-
テトラメチルケラリド"スレイト"	1.5	-	-
2-メチルブタニン"チップ"-A	0.5	-	-
ペロキシモンニア-40(*4)	-	6	6

[0053] \*1：日本ゼオン社製ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム ヨウ素価2.8、結合アクリロニトリル量3.6%

\*2：日本ゼオン社製ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム ヨウ素価4、結合アクリロニトリル量3.6%

\*3：Zetpol 2020をベースポリマーとして、ジメタクリル酸亜鉛を分散させたゴム組成物

\*4： $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(テープチルバーオキシソプロピル)ベンゼン

[0054] (実施例1～5) ラテックスA-1および表3記載のエポキシ樹脂水性分散体を、表2記載の配合処方でそれぞれ配合して調製した接着剤組成物の処理液に、ナイロン66からなる基布を浸漬処理した後、18※

10：処理剤表面正常

9：処理剤が10%摩耗

8：処理剤が20%摩耗

7：処理剤が30%摩耗

6：処理剤が40%摩耗

[0056] また、該ナイロン処理基布とゴム配合物(イ)とを各々重ねて、プレス圧5MPa、150℃で30分間加硫して、2.5cm×15cm角の、ナイロン基布とゴムとの剥離接着試験用の試料を調製し、これについて、インストロン型の引張り試験機を用いて、5.0mm/分の引張り速度で剥離試験を行った。結果を表6に示す。

[0057] (比較例1～4) ラテックスA-1(比較例1、2)と、カルボキシル基を含有しないラテックス★

※0℃で2分間加熱処理を行ってナイロン処理基布を得た。次に、該処理基布と表5記載の配合処方により調製したゴム配合物(イ)とを重ね、プレス圧5MPa、150℃で30分間加硫して、15cm×15cm角のナイロン基布とゴムとの複合体を得た。そして、得られた複合体について、各々、カーペット用テーパー摩耗試験機を用いてナイロン処理基布の耐摩耗性を評価した。試験条件は荷重1kg、摩耗表面温度120℃(赤外線ランプ照射)、ディスク回転回数1万回でおこなった。耐摩耗性は、以下の基準により、基布に付着した接着剤組成物(処理剤)の摩耗減量を10段階で評価した。

#### [0055]

5：処理剤が50%摩耗

4：処理剤が60%摩耗

3：処理剤が70%摩耗

2：処理剤が80%摩耗

1：処理剤が90%摩耗

★C-1(比較例3)とをそれぞれ使用して、実施例1と同様に複合体を作製して摩耗試験をおこなった。また、ラテックスA-1および表4記載の酸化亜鉛の分散体を配合した接着剤組成物を用いて、同様に複合体を作製して摩耗試験をおこなった(比較例4)。測定結果を表6に併せて示す。

#### [0058]

#### [表6]

実験No.	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
ラテックスNo.	A-1	C-1	A-1						
エポキシ樹脂 分散体No.	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-1	無し
摩耗試験	8	9	8	8	8	8	8	5	6
剥離接着力 (N/25mm)	300	280	285	290	290	140	120	285	285

(8)

特開平8-333564

13

【0059】実施例1～5より、本願発明により、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスとレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂の水性分散体を主成分とする接着剤組成物で処理したナイロン基布は、カーペット用テーパー摩耗試験機による耐摩耗性と接着性とが、共に優れることがわかる。これに対して、エポキシ樹脂として脂肪族系エポキシ樹脂を配合した場合（比較例1および2）、カルボキシル基を含有しない高飽和ニトリルゴムのラテックスを使用した場合（比較例3）、あるいは芳香族系エポキシ樹脂の代わりに酸化亜鉛の水性分散体を配合した\*

実験No.	実施例				
	6	7	8	9	10
ラテックスNo.	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
エポキシ樹脂分散体No.	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
摩耗試験	8	9	9	9	8
剝離接着力 (N/25mm)	320	310	300	310	305

【0062】実施例6～10により、自己架橋性单量体とカルボキシル基とを含有する高飽和ニトリルゴムのラテックスとレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂の水性分散体を主成分とする接着剤組成物で処理したナイロン基布を用いることにより、ナイロン基布の耐摩耗性が大幅に向上することがわかる。

【0063】（実施例11～14）表4記載のエポキシ樹脂分散体E-1の配合量を変量して、ラテックスA-1またはB-1をそれぞれ配合して得られた接着剤組成物でナイロン基布を処理した。次いで、該ナイロン基布と表5記載の配合処方により調製したゴム配合物\*

\* 場合（比較例4）は、該接着剤組成物で処理したナイロン基布の耐摩耗性と接着性とが充分には改良されないことが分かる。

【0060】（実施例8～10）自己架橋性カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスB-1を配合した接着剤組成物を用いて、実施例1と同様に調製したナイロン基布とゴムとの複合体について摩耗試験をおこなった。結果を表7に示す。

【0061】

10 【表7】

※（ロ）とを重ねて、プレス圧5 MPa、160°Cで30分間加硫して15cm×15cm角の繊維とゴムとの複合体を調製した。そして、実施例1と同様にこれらの複合体について摩耗試験をおこなった。結果を表8に示す。

【0064】（比較例5、6）エポキシ樹脂分散体E-1の配合量を1.0部（比較例5）に減量した場合、および配合しない（比較例6）場合についても、実施例10と同様に複合体を調製して摩耗試験を行った。

30 結果を表8に示す。

【0065】

【表8】

実験No.	比較例	実施例				比較例
	5	11	12	13	14	
ラテックスNo.	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	A-1
エポキシ樹脂量(部)	1.0	8.0	7.0	8.0	8.0	0
摩耗試験結果	8	8	9	9	9	8
剝離接着力 (N/25mm)	310	300	240	215	310	280

【0066】実施例11～14より、カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムラテックスとレゾルシンーホルムアルデヒド樹脂に配合するエポキシ樹脂分散体を2部以上配合することにより、処理されたナイロン基布の耐摩耗性が改良されることがわかる。

【0067】（実施例15～18）ラテックスA-1またはB-1と、表3記載のエポキシ樹脂水性分散体E-1またはE-2を、表2記載の配合処方でそれぞれ配合して調製した接着剤組成物の処理液に、ナイロン86か

うなる基布を浸漬処理した後、180°Cで2分間加熱処理を行ってナイロン処理基布を得た。次に、該処理基布と表5記載の配合処方により調製したゴム配合物（ロ）または（ハ）とを重ね、プレス圧5 MPa、150°Cで30分間加硫して、15cm×15cm角のナイロン基布とゴムとの複合体を得た後、該複合体について、実施例1と同様に、摩耗試験をおこなった。結果を表9に示す。

50 【0068】

(9)

15

特開平8-333564

16

【表9】

実験No.	実施例			
	15	16	17	18
ラテックスNo.	A-1	A-1	B-1	B-1
エポキシ樹脂	E-1	E-2	E-1	E-2
ゴム配合物No.	(口)	(口)	(ハ)	(ハ)
摩擦試験結果	9	8	9	8
剝離接着力 (N/25mm)	810	900	295	315

【0069】本発明の実施態様は以下のとおりである。  
 (請求項1) カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスにレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂(B)と芳香族系エポキシ樹脂(C)とを配合してなる接着剤組成物。

(1) カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックス中のゴム分100重量部に対して、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂(B)5~30重量部、芳香族エポキシ樹脂(C)2~10重量部を配合して成る請求項1の接着剤組成物。

(2) カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスが、ヨウ素値120以下でカルボキシル基0.02~0.1eph<sup>r</sup>含有するものである請求項1の接着剤組成物。

(3) カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスが、共役ジエン30~80重量%、α、β-不飽和ニトリル10~50重量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.3~10重量%およびその他の共重合可能な単體1~10重量%を共重合し共重合体ゴムのラテックスを水素化したものである請求項1の接着剤組成物。

(4) カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A)のラテックスが、ブタジエン、アクリロニトリル、メタクリル酸を共重合した共重合体ゴムのラテックスを水素化したものである請求項1の接着剤組成物。

(5) カルボキシル基含有高飽和ニトリルゴム(A) \*

\*が、自己架橋性单體を共重合したゴムを水素化したものである請求項1の接着剤組成物。

【0070】(請求項2)ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムと、請求項1記載の接着剤組成物で処理された繊維とからなるゴムと繊維との複合体。

(1) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、ニトリル基含有モノマー単位10~60重量%を含有し、ヨウ素化120以下のものである請求項2のゴムと繊維との複合体。

(2) ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、アクリロニトリル10~60重量%を含有し、ヨウ素化120以下のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムである請求項2のゴムと繊維との複合体。

(3) 歯形ベルト用材である請求項2のゴムと繊維との複合体。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明のカルボキシル基含有高飽和ニトリルゴムのラテックスにレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂と芳香族系エポキシ樹脂分散体とを配合した接着剤組成物は、該接着剤組成物で処理された繊維に優れた耐摩耗性および接着性を付与することができる。また、本発明のゴムと繊維との複合体は、長期の熱老化試験後でも基布が柔軟性を有するため、耐熱性が要求されるタイミングベルト等のベルト用基布との処理剤として特に好適である。

フロントページの続き

(S1)Int.Cl.\*

D 0 6 M 15/693

識別記号

庁内整理番号

F I

D 0 6 M 15/693

技術表示箇所